

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1-2 on ss 1 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Purificn. of volatile organic cpds. with olefinic double bonds - neutralisation and sepn. of resulting salts using finely divided solid oxide(s) carbonate(s) and/or hydroxide(s)

Patent Number : EP-376089

International patents classification : C07B-063/00 C07C-067/48 C07C-069/54

• Abstract :

EP-376089 A Purifying of mainly neutral, volatile organic cpds. with reactive olefinic double bonds (I) from materials (II) contg. (I) together with smaller amts. of acidic reaction components and/or appropriate additives in the liq. phase, by neutralisation and sepn. of the resulting salts; is claimed in which to obtain pure prods. with a combination of low residual acid no. and low colour no. (even without distn.), the neutralisation is carried out dry with finely-divided solid oxides, carbonates and/or hydroxides of alkali and/or alkaline earth metals, opt. with other insol. basic metal oxides, and the organic liq. phase is then sepd. from the solid.

USE/ADVANTAGE - Useful for the prodn. of pure (meth)acrylic esters (for the paint industry, etc.) from reaction mixts. contg. residual acids, catalysts, etc. The process enables the prodn. of pure (I) with both low acid no. and low colour no. (Dwg.0/0)

EP-449865 B A process for the production of substantially neutral, low-volatility organic compounds containing reactive olefinic double bonds from starting materials which contain these components together with small quantities of acidic reaction constituents and/or corresponding auxiliaries in the liquid phase by neutralisation and separation of the salts formed, characterised in that, to obtain pure products which combine low residual acid values with low colour values, even without distillation, the neutralisation is carried out as dry neutralisation at temperatures above 50 deg.C using solid, finely powdered oxides, carbonates and/or hydroxides of the alkali and/or alkaline earth metals, reduced pressure being at least periodically applied and the water of neutralisation also being removed, and the organic liquid phase is subsequently separated from the finely powdered solid phase. (Dwg.0/1)

EP-449919 B A process for the production of (meth)acrylic acid esters of polyhydric alcohols by reaction of the reactants in the presence of acidic esterification catalysts with the addition of polymerisation inhibitors to the reaction mixture and purging the reaction volume with an oxygen-containing gas stream, characterised in that the part of the reactor interior filled with gas phase is charged with finely divided liquid droplets containing polymerisation inhibitor. (Dwg.0/0)

US5159106 A Polyhydric alcohols (meth)acrylates or their ethoxylated derivs. are produced by A) as known reacting (meth)acrylic acid and a polyhydric alcohol, pref. e.g. ethylene glycol, dimethylol propane, pentaerythritol, or its alkoxylated, pref. ethoxylated or propoxylated, derivs. in presence of an acidic esterification catalyst and a polymerisation inhibitor (PI) while B) purging the reaction zone with an O₂ contg. gas and C) filling a section of the reaction zone with a gas phase charged with finely divided liquid droplets contg. the PI. Sufficient PI-contg. liquid is pref. present to coat all inner surfaces defining the reaction space with a liquid film contg. PI. The PI is a sterically (un)hindered phenolic cpd. esp. tocopherol and/or di-tert butyl hydroquinone present to 200-10,000 esp. 300-2,000 ppm, referred to reaction mixt. The reaction time does not exceed 10 hr. and is sufficient to result in yields of at least 90%. The reaction product is esp. treated with a decolourising agent. ADVANTAGE - Polymerisation is effectively prevented in the reaction space and at the surfaces of the reaction zone without use of a gaseous complex PI system. (Dwg.0/0)

US5210281 A Prod'n. of neutral, low volatility, reactive olefinic double bond-contg. organic cpds. comprises contacting liq. mixt. contg. olefinically unsatd. cpds. and esters of polyfunctional alcohols with at least one finely divided solid in anhydrous conditions at above 50 deg.C to form a neutralised organic liq. phase and solid phase; then sepg. the neutralising organic liq.. The solid is alkali metal oxides, hydroxides or carbonates and alkaline earth metal carbonates, hydroxides and oxides.

USE/ADVANTAGE - The method gives pure prods. with low residual acid values with low colour standard numbers. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : EP-376089 A 19900704 DW1990-27 * AP:

1989EP-0123218 19891215 DSR: GR

DE3843843 A 19900705 DW1990-28

WO9007484 A 19900712 DW1990-31 DSNW: JP US DSRW:

AT BE CH DE ES FR GB IT LU NL SE

CA2006430 A 19900624 DW1990-37

DE3939163 A 19910529 DW1991-23 AP: 1989DE-3939163

19891127

AU9049715 A 19910530 DW1991-29

EP-449865 A 19911009 DW1991-41 AP: 1990EP-0900162

19891215 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL

JP04502455 W 19920507 DW1992-25 C07C-069/54 10p FD:

Based on WO9007484 AP: 1989WO-EP01547 19891215; 1990JP-

0500801 19891215

US5210281 A 19930511 DW1993-20 C07C-067/48 7p

FD: Based on WO9007484 AP: 1989WO-EP01547 19891215;

1991US-0720444 19910823

EP-449865 B1 19940928 DW1994-37 C07C-069/54 Ger 19p FD:

Based on WO9007484 AP: 1989WO-EP01547 19891215; 1990EP-

0900162 19891215 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL

DE58908461 G 19941103 DW1994-43 C07C-069/54 FD: Based

on EP-449865; Based on WO9007484 AP: 1989DE-5008461

19891215; 1989WO-EP01547 19891215; 1990EP-0900162

19891215

JP2863309 B2 19990303 DW1999-14 C07B-063/00 11p FD:

Previous Publ. JP4502455; Based on WO9007484 AP: 1989WO-

EP01547 19891215; 1990JP-0500801 19891215

KR-180006 B1 19990515 DW2000-52 C07C-069/54 AP:

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : RITTER W; SITZ HD; SPEITKAMP L; SITZ H

1990KR-0002682 19900228

Priority n° : 1989DE-3939163 19891127; 1988DE-3843843

19881224

Covered countries : 18

Publications count : 13

Cited patents : DE1493004; FR2316253; FR2358377; US3988213;

• Accession codes :

Accession N° : 1990-202546 [27]

Related Acc. N° : 1990-211364

Sec. Acc. n° CPI : C1990-087610

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A01-D10 E10-G02D

E11-Q01 E33 E34 J01-F02

Derwent Classes : A14 A41 E19 G02 G03

J01

• Update codes :

Basic update code : 1990-27

Equiv. update code : 1990-28; 1990-31;

1990-37; 1991-23; 1991-29; 1991-41; 1992-

25; 1993-20; 1994-18; 1994-24; 1994-30;

1994-37; 1994-43; 1999-14; 2000-52

(10) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
(11) DE 3843843 A1

(51) Int. Cl. 5:
C07C 69/54

(21) Aktenzeichen: P 38 43 843.7
(22) Anmeldetag: 24. 12. 88
(23) Offenlegungstag: 5. 7. 90



DE 3843843 A1

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Ritter, Wolfgang, Dr., 5657 Haan, DE; Sitz,
Hans-Dieter, Dr., 4049 Rommerskirchen, DE;
Speitkamp, Ludwig, 4000 Düsseldorf, DE

(54) Verfahren zur verbesserten Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole (IV)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch und Durchspülen des Reaktionsraumes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den mit Gasphase erfüllten Anteil des Reaktionsraumes mit feinverteilten Flüssigkeitströpfchen belädt, die Polymerisationsinhibitor enthalten.

DE 3843843 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure — im folgenden als (Meth)acrylsäureester bezeichnet — mit mehrwertigen Alkoholen durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch. Das erfundungsgemäße Verfahren arbeitet insbesondere mit der zusätzlichen Maßnahme, den Reaktionsraum mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom zu durchspülen, um die Inhibitorwirkung zu verbessern und den Austrag des als Kondensationsprodukt aus der Veresterung anfallenden Wassers aus dem Reaktionsraum zu fördern.

(Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole insbesondere aus der Gruppe der 2- bis 4wertigen aliphatischen gesättigten Alkohole und deren Oxalkylierungsprodukte finden zunehmende Bedeutung als hochreaktive Bestandteile in strahlenhärtenden Systemen. Solche polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester können beispielsweise als Lackrohstoffe für die Elektronenstrahlhärtung oder als Bestandteil von UV-Licht-härtenden Druckfarben oder entsprechendem Überzugsslacken, Spachtel, Form- oder Vergußmassen oder auch in Klebstoffen insbesondere anaerob härtenden Klebstoffen Verwendung finden. Ihre Herstellung ist allerdings nicht problemlos. Gefordert werden insbesondere farblose Produkte mit geringer Säurezahl, hoher Lagerstabilität, die praktisch auch keinen Eigengeruch aufweisen. Eine destillative Reinigung der (Meth)acrylsäureester der hier betroffenen Art scheidet in aller Regel auf Grund ihres hohen Molekulargewichtes und ihrer hohen Reaktivität aus. Die Produkte sollen also unmittelbar als möglichst farblose Reaktionsprodukte der Veresterung anfallen. Die Durchführung der Veresterungsreaktion fordert die Mitverwendung hochwirksamer Inhibitoren, die ihrerseits keine unerwünschten Nebenreaktionen beispielsweise Verfärbungen auslösen. Es kann weiterhin wünschenswert sein, bei der Veresterung nicht etwa nur das flüssige Reaktionsprodukt vor unerwünschten Polymerisationsreaktionen zu schützen, sondern auch eine hinreichende Inhibition des gesamten Reaktionsraumes, und zwar sowohl des Gasinnerraumes wie der Wandflächen, die mit diesem Gasinnerraum in Kontakt stehen, sicherzustellen. Begegnet wird damit der Gefahr unerwünschter Polymerisationsbildung beispielsweise an solchen nicht geschützten Wandbereichen, wobei das Abwaschen solcher Polymeritate in das Reaktionsprodukt wiederum zur unerwünschten Viskositätssteigerung im Endprodukt bzw. zu unerwünschten unlöslichen Partikeln führt.

Zur Herstellung solcher polyfunktioneller (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole besteht umfangreiche Vorliteratur. Verwiesen sei insbesondere auf die deutsche Offenlegungsschrift 29 13 218 und die darin zitierte einschlägige Literatur. So ist es aus der DE-AS 12 67 547 und aus der Zeitschrift "Chem. and Ind." 18 (1970), 597, bekannt, polyfunktionelle (Meth)acrylsäureester durch azeotrope Veresterung der (Meth)acrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von sauren Katalysatoren und Polymerisationsinhibitoren wie Phenolen, Phenolderivaten, Kupfer, Kupferverbindungen oder Phenothiazin herzustellen. Als saure Katalysatoren werden organische oder anorganische Säuren oder saure Ionenaustauscher eingesetzt, wobei p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure bevorzugt sein können. Die Veresterung erfolgt unter

azeotropen Bedingungen unter Mitverwendung von Schleppmitteln für die Entfernung des Reaktionswassers beispielsweise bei Temperaturen von 40 bis 120°C. Geeignete Schleppmittel sind etwa aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische mit Siedebereichen innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen.

In der genannten DE-OS 29 13 218 wird zur Verbesserung dieser Veresterungsreaktion und zur Gewinnung von nicht durch Destillation gereinigten (Meth)acrylsäureestern der genannten Art vorgeschlagen, die azeotrope Veresterung in Gegenwart mindestens eines organischen Esters der phosphorigen Säure zusätzlich zu einem mitwendeten Inhibitor auf Phenolbasis durchzuführen. Dieser Inhibitor auf Phosphitbasis soll insbesondere mit Hilfe eines Trägergases zudosiert werden und dient ersichtlich vor allem dazu, eine Inhibition des mit Gas- bzw. Dampfphase erfüllten Reaktionsinnerraumes zu fördern und die Farbintensität zu reduzieren. So ist dann insbesondere auch vorgesehen, nach der azeotropen Veresterung Restlösungsmittel, Reste von Reaktivbestandteilen und flüchtige Nebenprodukte durch Einblasen von Luft oder Stickstoff aus dem Verestersprodukt zu entfernen, wobei diese Gasphase mit organischen Phosphiten angereichert oder gesättigt sein soll.

Die Erfindung geht von dieser Problemstellung aus, nicht etwa nur die reaktive Flüssigphase durch Polymerisationsinhibitoren wirkungsvoll zu stabilisieren, sondern jetzt zusätzlich auch den gesamten Reaktionsinnerraum vor unerwünschten Polymerisationsauflösungen zu schützen. Dabei will die Erfindung aber auf die Mitverwendung gasförmiger komplexer Inhibitorsysteme verzichten. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, den gleichen Inhibitor sowohl für den Schutz der reaktiven Flüssigphase als auch für den Schutz des Gas- bzw. Dampf-erfüllten Innenraumes und der mit diesen Anteilen des Reaktionsinnerraumes in Kontakt stehenden Feststoffflächen einzusetzen. Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung soll es möglich sein, den im praktischen Einsatz gewünschten Applikationsinhibitor der hier betroffenen hochreaktiven Systeme gleichzeitig schon als Reaktionsinhibitor bei der Synthese der polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester einzusetzen. Die erfundungsgemäßen Aufgabenstellungen werden durch die neue im nachfolgenden geschilderte Verfahrenstechnologie gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch und Durchspülen des Reaktionsraumes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, wobei das neue Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man den mit Gasphase erfüllten Anteil des Reaktionsinnerraumes mit fein verteilten Flüssigkeitströpfchen belädt, die Polymerisationsinhibitor enthalten.

In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Inhibitor enthaltende Flüssigphase dem die Gasphase enthaltenden Reaktionsinnerraum in fein-disperser Form in solcher Menge zugeführt, daß alle von der Gasphase berührten Festkörperinnensflächen mit einem bevorzugt geschlossenen Inhibitor enthaltenden Flüssigkeitsfilm benetzt sind. Es ist dabei weiterhin bevorzugt, das Einbringen der Inhibitor enthaltenden Flüssigphase in den die Gasphase enthaltenden Reaktionsinnerraum ohne Ausbildung wesentlicher Schichten

tenräume vorzunehmen mit anderen Worten dafür Sorge zu tragen, daß tatsächlich auch der gesamte Gasinnenraum hinreichend mit feinverteilten Flüssigkeitströpfchen beladen ist. In einer technisch besonders wichtigen Ausführungsform wird die Inhibitor enthaltende Flüssigphase durch Versprühen in den feindispersen Zustand gebracht.

Der neue technologische Ansatz der erfundungsgemäßen Lehre stellt sich damit wie folgt dar: An Stelle der Inhibition des gas- bzw. dampferfüllten Innenraumes und der damit in Kontakt stehenden Wandinnenflächen mit gasförmig eingebrachten Inhibitoren wird eine zunächst feindisperse Flüssigphase im Gasraum vorgesehen, die Inhibitor enthält. An den mit der Gasphase in Kontakt stehenden Wandflächen kondensieren die Flüssigkeitströpfchen. Die Menge der absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich in den Gasinnenraum eingebrachten und Inhibitor enthaltenden dispersen Flüssigphase wird dabei insbesondere so bemessen, daß sich an den Wandinnenflächen ein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm ausbilden kann, der seinerseits Polymerisationsinhibitor enthält. In der angegebenen Weise sind alle nur denkbaren Gefahrstellen für die unerwünschte Polymerisationsauslösung mit Inhibitor enthaltender Flüssigphase geschützt, so daß die optimale Inhibition des Reaktionsansatzes während der gesamten Reaktionsphase sichergestellt ist.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform wird dieses neue Prinzip wie folgt verwirklicht: Anteile des flüssigen, den Polymerisationsinhibitor enthaltenden Reaktionsgemisches werden absatzweise oder kontinuierlich feinstteilig in den Reaktionsinnenraum, und zwar insbesondere in den mit Gas- bzw. Dampfphase erfüllten Reaktionsinnenraum eingetragen, so daß sich dieser Bereich mit der feinstverteilten und Inhibitor enthaltenen Flüssigphase belädt. Die Menge des so eingebrachten Reaktionsgutes wird dabei so bemessen, daß sich an den Reaktionsinnenwänden geschlossene Flüssigkeitsfilme ausbilden und im Verlauf der Reaktion an diesen Wänden nach unten in den Reaktionssumpf ablaufen und sich damit mit der Hauptmenge des Reaktionsgutes wieder vereinigen. Die Vorteile dieser Verfahrensweise sind einleuchtend. Absatzweise oder kontinuierlich wird immer wieder frische, Inhibitor enthaltende feinstverteilte Flüssigphase in den Gasinnenraum dosiert. Diese disperse Phase kann durch Tröpfchenvereinigung insbesondere auch durch Kondensation an den Reaktionsinnenwänden zusammenfließen und dem Reaktionsgut wieder zugeführt werden. Gleichzeitig damit findet ein intensives Waschen der gesamten Reaktorinnenwand mit Inhibitor enthaltender Flüssigphase statt.

Das Versprühen von Anteilen des Reaktionsgutes ist besonders einfach in der Weise möglich, daß absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich beschränkte Mengen des flüssigen Reaktionsgutes aus dem Reaktionssumpf abgezogen und über eine Sprühdose dem mit Gasphase erfüllten Reaktionsinnenraum wieder zugeführt werden. In der technologischen Ausgestaltung bieten sich hier vielfältige Modelle an. So kann mit einer oder mit mehreren Sprühdosen gearbeitet werden. Der Flüssigkeitskreislauf kann im Reaktorinneren oder derart vorgesehen sein, daß die zu versprühenden Flüssigphasenanteile über eine außerhalb des Reaktors gelegene Pumpe abgezogen und durch die Sprühdüsen dem Reaktorinneren wieder zugeführt werden. Durch die Beschaffenheit der Sprühdüsen und die Art ihres Betriebes kann weitgehend Einfluß auf die Tröpfchengröße und den Vernebelungszustand der Flüssigphase

im gaserfüllten Reaktorinnenraum Einfluß genommen werden.

Wird mit einer solchen Kreislaufführung der Flüssigphase gearbeitet, so kann es zweckmäßig sein, wenigstens einen Anteil des freien Sauerstoff enthaltenden Gasstromes in den abgezogenen Flüssigkeitsteilstrom einzudosieren und zusammen mit diesem wieder dem Reaktorinneren zuzuführen. Es hat sich gezeigt, daß auf diese Weise unerwünschte Blockaden der im Kreislauf geführten Flüssigphase vermieden werden können. In einer weiteren wichtigen Ausführungsform wird die Feinverteilung der Flüssigphase im Reaktorinneren derart durchgeführt, daß mit beispielsweise rotierenden, in die flüssige Reaktionsmischung eintauchenden Arbeitsmittel Anteile der Flüssigphase im Reaktorinneren hochgesogen und feinverteilt in den mit Gasphase erfüllten Reaktorinnenraum geschleudert werden. Es können dabei auch eine Mehrzahl solcher rotierenden Arbeitsmittel vorgesehen werden.

20 In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung wird die Gasphase aus dem Reaktorinneren wenigstens anteilsweise abgesogen und derart wieder in das flüssige Reaktionsgemisch zurückgeführt, daß hierdurch vorbestimmbare Anteile der Flüssigphase vom rückgeföhnten Gasstrom mitgerissen und in den gaserfüllten Innenraum des Reaktors getragen werden. Wird bei einem solchen Arbeiten die im Kreislauf geführte Gasphase zusätzlich noch getrocknet — d. h. von ihrem Anteil an aufgenommenen Kondensationswasser befreit — so kann hierdurch eine nochmalige Intensivierung und Beschleunigung der Veresterungsreaktion erreicht werden.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen zu arbeiten, die wenigstens weitgehend frei von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln sind. Der wirkungsvolle Austrag des bei der Veresterung gebildeten Reaktionswassers gelingt bei der erfundungsgemäßen Verfahrensführung 30 durch den Gasstrom, der dem Reaktionsraum zugeführt wird. Es kann dabei jeweils in Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen mit Luft als Gasstrom oder mit Sauerstoff verarmten Gasgemischen — beispielsweise mit Stickstoff/Luft-Gemischen — gearbeitet werden. In aller Regel wird allerdings ein gewisser Gehalt an freiem Sauerstoff in dieser der Reaktionsmischung zugeführten Gasphase gewünscht. Diese beschränkten Sauerstoffmengen aktivieren in an sich bekannter Weise den Inhibitor während des Reaktionsgeschehens.

35 Durch die erfundungsgemäße Maßnahme, den Polymerisationsinhibitor dem gesamten Reaktorinnenraum über die Teilversprühung des flüssigen, den Inhibitor enthaltenden Reaktionsgutes sicherzustellen, wird es insbesondere auch möglich, den in der praktischen Anwendung der Reaktionsprodukte erwünschten Applikationsinhibitor bereits während der Veresterungsreaktion als Reaktionsinhibitor zu verwenden. Die bis heute übliche Mitverwendung vergleichsweise leicht flüchtiger Inhibitorkomponenten zum hinreichenden Schutz des gas- bzw. dampferfüllten Raumes und der entsprechenden Wandflächen ist nicht mehr erforderlich. Die Erfindung erschließt damit die Möglichkeit, schwer flüchtige aber hoch wirksame Inhibitorsysteme oder entsprechend ausgewählte schwer flüchtige individuelle Inhibitorsubstanz wirkungsvoll vom Reaktionsbeginn bis zum in der Praxis schließlich erfolgenden Einsatz des Reaktionsproduktes zu verwenden. Ein Austausch des bei der Herstellung eingesetzten Reaktionsinhibitors

gegen den in der Anwendung geforderten Applikationsinhibitor ist nicht mehr erforderlich.

Als Polymerisationsinhibitoren können sowohl bestimmte ausgewählte einzelne Inhibitorverbindungen als auch mehrere Komponenten enthaltende Inhibitorsysteme eingesetzt werden. Bevorzugt sind vergleichsweise schwer flüchtige Verbindungen, insbesondere auf Basis einwertiger oder mehrwertiger Phenole, wobei als mehrwertige Phenolverbindungen insbesondere zweiwertige Phenoltypen von der Art des Hydrochinons bzw. der Hydrochinonderivate in Betracht kommen.

Für die Herstellung von strahlenhärtbaren (Meth)acrylsäureestern der geschilderten Art mit hoher Reinheit und insbesondere geringer Eigenfarbe kommt im Rahmen der Erfindung besonders drei ausgewählten Typen erhöhte Bedeutung zu. Hierbei handelt es sich zunächst um das Hydrochinon selber, das allerdings bei der Veresterungsreaktion besonders im nachfolgenden geschilderten Einsatzbedingungen bedarf. Problemloser ist die Anwendung eines sterisch gehinderten Hydrochinons, nämlich des Di-tert-Butylhydrochinons. Als dritte wichtige Klasse sind zu nennen die sterisch gehinderten Phenolverbindungen von der Art der Tocopherole, wobei hier insbesondere dem alpha-Tocopherol erhebliche Bedeutung zukommt.

Der Einsatz von Di-tert-butylhydrochinon führt problemlos zu hellfarbigen lagerstabilen (Meth)acrylsäureestern der angestrebten Art. Auch die Verwendung von Tocopherolen insbesondere solchen Gemischen, die wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol enthalten, führt vergleichsweise problemlos zu hellfarbigen Poly-(Meth)acrylsäureestern der gewünschten Art. Treten hier bei der Herstellung insbesondere in Abwesenheit von Lösungsmitteln unter drastischen Veresterungsbedingungen leichte Farbverschlechterungen im Reaktionsprodukt auf, so lassen sich diese problemlos durch eine Nachbehandlung beispielsweise mit Aluminiumoxid beseitigen.

Vergleichsweise größere Farbprobleme fallen bei der lösungsmittelfreien Veresterungsreaktion im Sinne des erfundungsgemäßen Handels an, wenn das Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor eingesetzt wird. Hier treten ohne weitere Hilfsmittelmaßnahmen doch verhältnismäßig starke Verfärbungen im Veresterungsprodukt auf, die durch eine nachträgliche Behandlung des Reaktionsproduktes nicht ohne weiteres zu entfernen sind. Die Erfahrung schlägt in einer besonderen Ausgestaltung vor, diese Problematik dadurch zu beseitigen, daß beim Einsatz von Hydrochinon als Inhibitorkomponente gleichzeitig Aktivkohle dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß ein solcher gemeinsamer Einsatz von Hydrochinon und Aktivkohle unerwünscht starke Verfärbungen des Reaktionsproduktes auch unter drastischen Veresterungsbedingungen unterbindet, andererseits wird durch die Gegenwart der Aktivkohle die Inhibitorkwirkung des Hydrochinons nicht substantiell gemindert. Nach Abschluß der Veresterungsreaktion bedarf es dann lediglich der Klärung der Reaktionsmasse beispielsweise durch eine Filtration, um zum weitgehend entfärbten Reaktionsprodukt zu kommen. Die Inhibitoren werden dem Reaktionsgemisch üblicherweise in Mengen von 200 bis 10 000 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 300 bis 2000 ppm zugesetzt. Die Zahlenangaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht des aus (Meth)acrylsäure und polyfunktionellen Alkoholen bestehenden Reaktionsgemisches.

Wird Hydrochinon in Kombination mit Aktivkohle

als Inhibitorsystem eingesetzt so überwiegt in der bevorzugten Ausführung Form die Aktivkohlenmenge die Menge an Hydrochinon nicht unbeträchtlich. Zweckmäßigerweise wird die Aktivkohle wenigstens etwa in der zehnfachen Gewichtsmenge eingesetzt wie das Hydrochinon, wobei es bevorzugt sein kann, die Menge der A-Kohle im Bereich des 10- bis 100fachen, bevorzugt im Bereich von etwa dem 20- bis 60fachen der Hydrochinonmenge zu wählen.

Einzelheiten zum Arbeiten mit den hier als bevorzugt aufgezählten Inhibitoren finden sich in den parallelen Patentanmeldungen ... (D 8492, D 8493, D 8494 "Verfahren zur verbesserten Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole (I-III)", deren Inhalt hiermit gleichzeitig zum Gegegenstand der vorliegenden Erfindung offenbarung gemacht wird.

Als zu veresternde Polyalkohole seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dimethylolpropan, Clycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Trimethylethan, Hexantriol-1,3,5 und Pentraerytrit. Erfundungsgemäß kommen als polyfunktionelle Alkohole insbesondere aber auch die Oxalkylierungsprodukte dieser zuvor ge nannten polyfunktionellen Alkohole in Betracht, wobei hier den Oxethylierungsprodukten und/oder den Oxypropylie rungsprodukten besondere Bedeutung zukommt. Kettenverlängerte polyfunktionelle Alkohole dieser Art können beträchtliche Mengen an Polyalkoxidresten enthalten, beispielsweise 1 bis 50 Mol vorzugsweise etwa 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro g Äquivalent Hydroxylgruppen.

Veresterungskatalysatoren für das erfundungsgemäße Herstellungsverfahren sind handelsübliche organische oder anorganische Säuren oder auch saure Ionenaustauscher, wobei den in der Praxis häufig eingesetzten entsprechenden Verbindungen p-Toluolsulfinsäure und Schwefelsäure besondere Bedeutung zukommt. Die Mengen des Veresterungskatalysators liegen beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Veresterungsgemisch.

Bei der Umsetzung der Reaktanten kann in Abwesenheit von Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln unter vergleichsweise drastischen Bedingungen gearbeitet werden. Bevorzugt sind hier für die Veresterung Sumpftemperaturen von wenigstens etwa 90°C und vorzugsweise von wenigstens etwa 100°C, wobei insbesondere der Temperaturbereich bis etwa 150°C geeignet ist. Dabei kann unter Normaldruck zweckmäßigerweise aber auch unter abgesenktem Druck gearbeitet werden. Beim Arbeiten mit verminderterem Druck kann in einer besonderen Ausführungsform der Druck in Richtung auf niedrigere Drücke stufenweise oder kontinuierlich variiert werden.

Durch die Möglichkeit unter vergleichsweise scharfen Veresterungsbedingungen und gleichzeitig vermindertem Druck zu arbeiten, wird die Reaktionsdauer gegenüber bisher beschriebenen Verfahren stark abgekürzt. So können im erfundungsgemäßen Verfahren Umsatzausbeuten von wenigstens 90% der Theorie und vorzugsweise von wenigstens etwa 94% der Theorie im Temperaturbereich von etwa 100 bis 140°C bei einer Reaktionsdauer von nicht mehr als etwa 10 Stunden und vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Stunden erzielt werden. Gleichwohl fallen die Reaktionsprodukte als hellfarbige oder durch eine einfache Nachbehandlung wirkungsvoll zu reinigende stabilisierte Masse an.

Das den sauren Veresterungskatalysator enthaltende

Reaktionsrohprodukt wird einer nachfolgenden Neutralisation unterworfen. Diese Neutralisation kann unter bekannten Naßbedingungen, beispielsweise durch Einsatz von wäßrigen Soda- und gegebenenfalls Natriumchlorid enthaltenden Lösungen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird allerdings das den sauren Katalysator enthaltende Reaktionsprodukt einer trockenen Neutralisation unterworfen. Geeignete trockene Neutralisationsmittel sind die Oxide und/oder Hydroxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, insbesondere des Magnesiums bzw. Calciums und/oder des Aluminiums.

(Meth)acrylsäure und die Alkohole können für die Veresterung in äquivalenten Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Bei dem mehr als zweiwertigen Alkoholen ist es allerdings auch ohne weiteres möglich, nur einen Teil der Hydroxylgruppen zu verestern. Zur Vollveresterung kann es zweckmäßig sein, die Säurekomponente in leichtem Überschuß über die zur Veresterung der Hydroxylgruppen erforderliche stöchiometrische Menge einzusetzen. Ein solcher Überschuß kann wenigstens etwa 10 Mol-% ausmachen. Nach Abschluß der Reaktion kann gewünschtenfalls zusätzlich ein Inhibitor dem Reaktionsprodukt beigemischt werden.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 30-Liter-Reaktor wurden 14,53 kg Acrylsäure, 14,18 kg einer ethoxylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl: 665 mg KOH/g Substanz), 1,01 kg p-Toluolsulfinsäure sowie 0,047 kg 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon (2000 ppm bezogen auf Produktmenge) eingewogen. Die Veresterung wurde unter Durchleiten von Luft (100 l/h) und unter Wasserabtrennung durchgeführt. Das inhibierte Reaktionsgemisch wurde mittels einer Druckluftmembranpumpe und einer Einstoffdüse im oberen, nichtinhibierten Reaktorraum versprüht. Der Produktstrom (40 l/h) wurde dabei so gewählt, daß alle Reaktorteile mit inhibiertem Produkt benetzt waren. Zur Vermeidung unerwünschter Polymerisatbildung erfolgte die Teflonbeschichtung der Innenwände der Rohrleitungen und die zusätzliche Lufteinspeisung (60 l/h) in den Druckteil des Produktkreislaufes. Als weitere Maßnahme zur Inhibition des Kondensationsteiles des Reaktors wurde das zusätzlich inhibierte Destillat im Kreislauf geführt und in dem Kondensatorbereich versprüht. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 0,5 h/200 mbar; 1 h/100 mbar und 0,5 h/23 mbar betrug die Veresterungszeit 5 Stunden.

Rohprodukt:	
Säurezahl:	17,3 mg KOH/g
OH-Zahl:	12,6 mg KOH/g
Umsatz:	96,9%
Gardner Farbzahl:	<1
Viskosität:	150 mPas
H ₂ O-Gehalt:	0,09%

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 0,53 kg Ca(OH)₂ und 2stündigem Röhren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:	< 1 mg KOH/g
Säurezahl:	14 mg KOH/g
OH-Zahl:	< 1
Gardner Farbzahl:	

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß während der Veresterung auf das Versprühen von Produkt und Destillat verzichtet wurde. Dabei wurde eine deutliche Polymerisatbildung am Reaktordeckel und im Kondensationsbereich schon nach 30minütiger Veresterung beobachtet.

15 Rohprodukt:	
Säurezahl:	39,2 mg KOH/g
OH-Zahl:	18 mg KOH/g
Umsatz:	95,4%
Gardner Farbzahl:	1
H ₂ O-Gehalt:	0,13%

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 1,5 kg Ca(OH)₂ und 2stündigem Röhren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:	< 1 mg KOH/g
Säurezahl:	21 mg KOH/g
OH-Zahl:	< 1
Gardner Farbzahl:	
H ₂ O-Gehalt:	0,17%

Beispiel 2

12,97 kg Acrylsäure, 15,82 kg eines proxylierten Neopentylglycols (OH-Zahl: 509 mg KOH/g Substanz) sowie 1,01 kg p-Toluolsulfinsäure wurden in eineN 30-Liter-Reaktor eingewogen und mit 47 g 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon (2000 ppm bezogen auf Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (100 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Mittels einer Druckluftmembranpumpe und einer Einstoffdüse wurde ein Teil des inhibierten Reaktionsgemisches im oberen, nicht-inhibierten Reaktorraum versprüht. Bei einem Produktstrom von 40 l/h waren alle Reaktorteile mit inhibiertem Produkt benetzt. Zur Vermeidung unerwünschter Polymerisatbildung erfolgte die Teflonbeschichtung der Innenwände der Rohrleitungen und eine Lufteinspeisung (60 l/h) in den Druckteil des Produktkreislaufes. Als weitere Maßnahme zur Inhibition des Kondensationsteiles des Reaktors wurde das zusätzlich inhibierte Destillat im Kreislauf geführt und in dem Kondensatorbereich versprüht. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 0,5 h/200 mbar; 1 h/100 mbar und 0,5 h/30 mbar betrug die Veresterungszeit 5 Stunden.

60 Rohprodukt:	
Säurezahl:	34 mg KOH/g
OH-Zahl:	17 mg KOH/g
Umsatz:	94,4%
Gardner Farbzahl:	<1

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 1,3 kg

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 2stündigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 20 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Änderung, daß während der Veresterung auf das Versprühen von Produkt und Destillat verzichtet wurde. Dabei trat eine deutliche Polymerisatbildung am Reaktordeckel und im Kondensationsbereich schon nach 40minütiger Veresterrungszeit auf.

Rohprodukt:
Säurezahl: 20 mg KOH/g
OH-Zahl: 20 mg KOH/g
Umsatz: 95,0%
Gardner Farbzahl: 1

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 0,63 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 1,5ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 23 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Beispiel 3

14,53 kg Acrylsäure, 14,18 kg eines ethoxylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl: 665 mg KOH/g Substanz), 1,01 kg p-Toluolsulfinsäure wurden in einen 30-Liter-Reaktor eingewogen und mit 52,6 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel; 2000 ppm bezogen auf Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (100 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Mittels einer Druckluftmembranpumpe und einer Einstoffdüse wurde ein Teil des inhibitierten Reaktionsgemisches im oberen, nicht-inhibitierten Reaktorraum versprüht. Der Produktstrom (40 l/h) wurde dabei so gewählt, daß alle Reaktorteile mit inhibitiertem Produkt benetzt waren. Zur Vermeidung unerwünschter Polymerisatbildung erfolgte die Teflonbeschichtung der Innwände der Rohrleitungen und eine Lufteinpeisung (60 l/h) in den Druckteil des Produktkreislaufes. Als weitere Maßnahme zur Inhibition des Kondensationssteiles des Reaktors wurde das zusätzlich inhibitierte Destillat im Kreislauf geführt und in dem Kondensatorbereich versprüht. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 0,5 h/200 mbar; 1 h/100 mbar und 0,5 h/25 mbar betrug die Veresterrungszeit 5 Stunden.

Rohprodukt:
Säurezahl: 17,0 mg KOH/g
OH-Zahl: 33,6 mg KOH/g
Umsatz: 91,4%
Gardner Farbzahl: 7-8
 H_2O -Gehalt: 0,16%

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 0,52 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 1,5ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 43 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 5-6
 H_2O -Gehalt: 0,42%

Zur Entfärbung wurde das neutralisierte und filtrierte Produkt mit 2,5 kg basischem Al_2O_3 2 Stunden bei 80°C und 50 mbar geführt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 42 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1
 H_2O -Gehalt: 0,08%

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Änderung, daß während der Veresterung auf das Versprühen von Produkt und Destillat verzichtet wurde. Es kam bereits nach 30-minütiger Veresterrungszeit zur deutlichen Polymerisatbildung am Reaktordeckel und im Kondensationsbereich.

Rohprodukt:
Säurezahl: 23 mg KOH/g
OH-Zahl: 19 mg KOH/g
Umsatz: 95,3%
Gardner Farbzahl: 8

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 0,71 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 1ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Neutralisiertes Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 20 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 6

Das neutralisierte und filtrierte Produkt wurde zur Entfärbung 2 Stunden bei 80°C mit 2,5 kg basischem Al_2O_3 geführt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 22 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Beispiel 4

12,97 kg Acrylsäure, 15,82 kg eines propoxylierten Neopentylglycols (OH-Zahl: 509 mg KOH/g Substanz) sowie 1,01 kg p-Toluolsulfinsäure wurden in einen 30-Liter-Reaktor eingewogen und mit 47 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel; 2000 ppm bezogen auf Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft

(40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Mittels einer Druckluftmembranpumpe wurde ein Teil des inhibierten Reaktionsgemisches geführt und über eine Einstoffdüse im oberen nicht-inhibierten Reaktorraum versprüht. Bei einem Produktstrom von 40 l/h waren alle Reaktorteile mit inhibiertem Produkt benetzt. Zur Vermeidung unerwünschter Polymerisatbildung erfolgte die Teflonbeschichtung der Innwände der Rohrleitungen und eine Lufteinpeisung (60 l/h) in den Druckteil des Produktkreislaufes. Als weitere Maßnahme zur Inhibition des Kondensationsteiles des Reaktors wurde ein Teil des zusätzlich inhibierten Destillats im Kreislauf geführt und in dem Kondensatorbereich versprüht. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 0,5 h/200 mbar; 1 h/100 mbar und 0,5 h/25 mbar betrug die Verestungszeit 5 Stunden.

Rohprodukt:
Säurezahl: 24 mg KOH/g
OH-Zahl: 20 mg KOH/g
Umsatz: 94,4%
Gardner Farbzahl: 7-8

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 0,72 kg Ca(OH)₂ und 1stündigem Röhren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Neutralisiertes Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 22 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 6

Zur Entfärbung wurde das neutralisierte und filtrierte Produkt mit 2,5 kg basischem Al₂O₃ 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 24 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Änderung, daß während der Veresterung auf das Versprühen von Produkt und Destillat verzichtet wurde. Es kam bereits nach 30 Minuten Verestungszeit zur deutlichen Polymerisatbildung am Reaktordeckel und im Kondensationsbereich.

Rohprodukt:
Säurezahl: 35,1 mg KOH/g
OH-Zahl: 25,2 mg KOH/g
Umsatz: 92,6%
Gardner Farbzahl: 7-8

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 1,09 kg Ca(OH)₂ und 2stündigem Röhren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Neutralisiertes Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 28 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 5

Zur Entfärbung wurde das neutralisierte und filtrierte Produkt mit 2,5 kg basischem Al₂O₃ 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 28 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Beispiel 5

1559,5 kg Acrylsäure, 1521,0 kg eines ethoxylierten 20 Trimethylolpropan (OH-Zahl: 665 mg KOH/g Substanz) sowie 107,8 g p-Toluolsulfinsäure und 124,4 g (5 Gew.-% bezogen auf Acrylsäure + Polyol) A-Kohle wurden in einen mit einem Rührer versehenen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 2,5 g Hydrochinon (1100 ppm bezogen auf Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer Rührerdrehzahl von 500 U/min wurde der gesamte Deckelbereich des Reaktors mit inhibierter Produktmischung benetzt, so daß es zu keinerlei unerwünschter Polymerisatbildung kam. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 1 h/150 mbar; 1 h/40 mbar 30 betrug die Verestungszeit 5 Stunden. Der Ansatz wurde auf 80°C abgekühlt und mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Rohprodukt:
Säurezahl: 24,8 mg KOH/g
OH-Zahl: 23,8 mg KOH/g
Umsatz: 94,1%
Gardner Farbzahl: < 1

45 Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 82 g Ca(OH)₂ und 1stündigem Röhren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

50 Produkt:
Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 29 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß der Rührerdrehzahl 150 U/min betrug. Da es zu keiner Benetzung des Reaktordeckels mit inhibiertem Produkt kam, wurde eine deutliche Polymerisatbildung an den unbenetzten Reaktorteilen beobachtet.

Rohprodukt:
Säurezahl: 28 mg KOH/g
OH-Zahl: 17 mg KOH/g
Umsatz: 95,8%
Gardner Farbzahl: 1

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 92 g Ca(OH)₂ und 1ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: <1 mg KOH/g
OH-Zahl: 23 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 1

Beispiel 6

1559,5 g Acrylsäure, 1521,0 g eines ethoxyierten Trimethylolpropan (OH-Zahl 665 mg KOH/g Substanz) sowie 107,8 g p-Toluolsulfinsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 4,96 g 2,5-Di-tert-butylhydrochinon (2000 ppm bezogen auf Produktmenge) inhibiert. Durch Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer Rührerdrehzahl von 500 U/min wurde der gesamte Deckelbereich des Reaktors mit inhibitorer Produktmischung benetzt, so daß es zu keinerlei unerwünschter Polymerisatbildung kam. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 1 h/150 mbar; 1 h/40 mbar betrug die Veresterungszeit 5 Stunden.

Rohprodukt:
Säurezahl: 32 mg KOH/g
OH-Zahl: 21 mg KOH/g
Umsatz: 94,8%
Gardner Farbzahl: <1

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 105 g Ca(OH)₂ und 1ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: <1 mg KOH/g
OH-Zahl: 25 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: <1

Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 6 wurde wiederholt mit der Änderung, daß es bei einer Rührerdrehzahl 150 U/min zu keiner Benetzung des Reaktordeckels mit inhibiertem Produkt kam. Es wurde eine deutliche Polymerisatbildung an den unbenetzten Reaktorteilen beobachtet.

Rohprodukt:
Säurezahl: 15 mg KOH/g
OH-Zahl: 14 mg KOH/g
Umsatz: 96,5%
Gardner Farbzahl: <1

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 46 g Ca(OH)₂ und 1ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: <1 mg KOH/g
OH-Zahl: 18 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: <1

teil 7

1297 g Acrylsäure, 1582 g eines proxylierten Neopen-tylglycols (OH-Zahl: 509 mg KOH/g Substanz) sowie 101 g p-Toluolsulfinsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 4,79 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer Rührerdrehzahl von 500 U/min wurde der gesamte Deckelbereich des Reaktors mit inhibitorer Produktmischung benetzt, so daß es zu keinerlei unerwünschter Polymerisatbildung kam. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 105°C und einem Vakuumprofil von 2 h/400 mbar; 1 h/300 mbar; 1 h/100 mbar; 1 h/40 mbar betrug die Veresterungszeit 5 Stunden.

Rohprodukt:
Säurezahl: 15 mg KOH/g
OH-Zahl: 10 mg KOH/g
Umsatz: 97,0%
Gardner Farbzahl: 7-8

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 47 g Ca(OH)₂ und 1ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Neutralisiertes Produkt:
Säurezahl: <1 mg KOH/g
OH-Zahl: 12 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 6

Das neutralisierte und filtrierte Produkt wurde zur Entfärbung mit 240 g basischem Al₂O₃ bei 80°C geführt und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:
Säurezahl: <1 mg KOH/g
OH-Zahl: 12 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 1

Vergleichsbeispiel 7

Beispiel 7 wurde wiederholt mit der Änderung, daß es bei einer Rührerdrehzahl von 150 U/min zu keiner Benetzung des Reaktordeckels mit inhibiertem Produkt kam. Es wurde eine deutliche Polymerisatbildung an den unbenetzten Reaktorteilen beobachtet.

Rohprodukt:
Säurezahl: 25 mg KOH/g
OH-Zahl: 25 mg KOH/g
Umsatz: 92,6%
Gardner Farbzahl: 7-8

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 79 g Ca(OH)₂ und 1,5ständigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Neutralisiertes Produkt:
Säurezahl: <1 mg KOH/g
OH-Zahl: 30 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 5

Das neutralisierte und filtrierte Produkt wurde zur Entfärbung mit 240 g basischem Al₂O₃ bei 80°C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Produkt:	
Säurezahl:	< 1 mg KOH/g
OH-Zahl:	29 mg KOH/g
Gardner Farbzahl:	< 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure-estern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Verestierungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch und Durchspülen des Reaktionsraumes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, dadurch gekennzeichnet, daß man den mit Gasphase erfüllten Anteil des Reaktionsinnenraumes mit feinverteilten Flüssigkeitströpfchen beläßt, die Polymerisationsinhibitor enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Inhibitor enthaltende fein-disperse Flüssigphase in solcher Menge dem die Gasphase enthaltenden Reaktionsinnenraum zuführt, daß alle von der Gasphase berührten Festkörperinnenflächen mit einem bevorzugt geschlossenen Inhibitor enthaltenden Flüssigkeitsfilm benetzt sind.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Anteile des flüssigen, den Polymerisationsinhibitor enthaltenden Reaktionsgemisches absatzweise oder kontinuierlich fein-versprüht und damit den mit Gasphase erfüllten Reaktionsinnenraum beläßt, die Reaktionsinnenvände mit den daran abfließenden Flüssigkeitsfilmen wäscht und diese Anteile des Reaktorgutes bevorzugt mit der geschlossenen Flüssigphase wieder vereinigt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen arbeitet, die wenigstens weitgehend frei von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln sind.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den im praktischen Einsatz des Reaktionsproduktes gewünschten Polymerisationsinhibitor (Applikationsinhibitor) bereits während der Veresterungsreaktion als Reaktionsinhibitor verwendet.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenolverbindungen als Polymerisationsinhibitoren einsetzt, wobei sterisch nicht gehinderte Phenole, insbesondere Hydrochinon, bevorzugt zusammen mit Aktivkohle während der Veresterungsreaktion zum Einsatz kommen, während sterisch gehinderte Phenolverbindungen auch ohne Zusatz von Aktivkohle verwendet werden können.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole, bevorzugt wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol und/oder Di-tert.-butylhydrochinon zum Einsatz kommen.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung bei Sumpftem-

peraturen von wenigstens etwa 90°C, vorzugsweise von wenigstens etwa 100°C und insbesondere im Bereich bis etwa 150°C durchgeführt wird, wobei bevorzugt wenigstens absatzweise bei verminderter, gegebenenfalls stufenweise zunehmend vermindertem Druck gearbeitet wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum mit Luft oder Stickstoff/Luft-Gemischen durchspült wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Inhibitoren in Mengen von 200 bis 10 000 ppm, bevorzugt im Bereich von 300 bis 2000 ppm — jeweils bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches — eingesetzt werden, wobei das Arbeiten mit unter Reaktionsbedingungen schwer flüchtigen Inhibitoren bevorzugt ist.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion auf einen Umsatz von wenigstens 90% der Theorie, vorzugsweise von wenigstens 94% der Theorie geführt, wobei bevorzugt im Temperaturbereich von etwa 100 bis 140°C, gegebenenfalls unter Vakuum für eine Reaktionsdauer von nicht mehr als 10 Stunden, insbesondere von nicht mehr als 8 Stunden gearbeitet wird.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsrohprodukt einer trockenen Neutralisation — bevorzugt mit Oxiden und/oder Hydroxiden der Erdalkalimetalle und/oder des Aluminiums — unterworfen wird.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die primär anfallenden Reaktionsprodukte einer abschließenden Behandlung mit Entfärbungsmitteln unterworfen werden.